

⑤ Int. Cl.<sup>2</sup>.

C 07 C 15/02  
C 07 C 3/00  
B 01 J 29/12  
B 01 J 29/22  
B 01 J 27/12  
C 10 G 35/06

⑥ 日本分類

16 C 1  
16 C 111.2  
13(9) G 33  
13(9) G 39  
18 C 51

⑦ 日本国特許庁

## 特 許 公 報

⑧ 特許出願公告

昭50-16781

⑨ 公告 昭和50年(1975)6月16日

庁内整理番号 7038-43

発明の数 1

(全 4 頁)

1

### ④ 芳香族化法

① 特 願 昭45-30178

② 出 願 昭45(1970)4月10日

③ 発 明 者 松本俊一

鎌倉市津西1の31の22

同 佐藤真佐樹

鎌倉市津西2の4の8

④ 出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2の2

⑤ 代 理 人 弁理士 篠田巖

### 発明の詳細な説明

本発明は触媒によつて非芳香族炭化水素を芳香族炭化水素に転化させる方法に関するものであり、特に触媒として結晶性アルミノシリケートを存在させ炭化水素を芳香族化させる方法に関するものである。

天然産および合成のゼオライトが有機物質の転化反応において有効な触媒作用を有することは知られており、このような結晶性アルミノシリケートが一定の結晶構造と多数の小孔からなることも公知である。

このような物質は、天然産のものも合成されたものも共に、プラスのイオンを有する広範囲の結晶性アルミノシリケートを包含しており、これらは $\text{SiO}_4$ および $\text{AlO}_4$ 四面体の精密な三次元網状構造であつて、この四面体はアルミニウムおよびシリコン全原子対酸素原子の比が1:2である酸素原子の架橋によつて交叉結合されている。アルミニウムを含有する四面体の原子価は、例えばアルカリ金属カチオンまたはアルカリ土類金属カチオンのような金属カチオンを結晶内に含有することによつて平衡に保たれるが、ゼオライトXの場合 $2/n \cdot \text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \sim 3 \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、ゼオライトYの場合 $2/n \cdot \text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \sim 5 \text{SiO}_2 \cdot 7 \sim 9 \text{H}_2\text{O}$  (nはイオン価、Rは金属イオン)の

2

組成式で示される値で飽和している。又これらの金属カチオンは通常のカチオン交換手段によつて容易に他のカチオンに一部又は全部が交換される。

このようなカチオン交換手段によつて適当なカチオンを特別に選択することによつて与えられたアルミノシリケートの孔の大きさを変化させることができる。

通常合成の結晶性アルミノシリケートは最初にナトリウム型結晶で製造され、その製造方法は化学組成が酸化物 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ および $\text{H}_2\text{O}$ の混合物として示される適当な混合溶液を加熱することによつて得られる。

本発明の主たる目的は分子中に少なくとも炭素数を6以上含む非芳香族系炭化水素(パラフィン系炭化水素、オレフィン系炭化水素、ナフテン系炭化水素)を主原料とする炭化水素混合系を芳香族化させる方法を提供することにある。

本発明は特にこれらの炭化水素混合系を高活性で有利に環化および脱水素反応を行なわせる触媒体の改良に関するものである。

結晶性アルミノシリケートが、上述の反応系に有効な触媒体(担体)として用いられている事も既知である。

しかるにこれらの結晶性アルミノシリケートを担体とした上述の反応系を実際に工業化する場合、より高活性でより活性の安定な触媒に改良することが望ましいのは当然のところであり、本発明者等は鋭意改良的研究を加えた結果、以下に示す全く新規で有利な触媒体を確立するに至つた。

即ち、本発明は、炭素数6以上の非芳香族炭化水素を含む系を高温気相にて白金と結晶性アルミノシリケートおよび周期律表第ⅡA族金属、第Ⅳ族金属もしくはアルミニウムの各フッ化物とからなる固体触媒に接触せしめることよりなる炭化水素の芳香族化法を提供するものである。

本発明の触媒成分である結晶性アルミノシリケートは孔径 $6 \sim 15 \text{\AA}$ の均一な開孔を有するもの

3

が使用されるが、天然に産するものであつても、合成されたものであつてもよく、特にゼオライトX、ゼオライトY、およびこれらの金属置換型のものが有効である。特にⅡA族金属より具体的にはストロンチウム、カルシウム、マグネシウムをイオン交換した結晶性アルミノシリケートは著しく効果的である。触媒の成分である白金は2価の希土類金属交換結晶性アルミノシリケートと組合せて用いることが好ましい。また、白金は金属そのものの他これらの酸化物や硫化物の形で用いられ得る。金属類を添加させる方法としては適宜の担持方法が採用される。例えば金属塩水溶液をオレフィン系炭化水素、含浸的方法又は金属塩の水溶液中に結晶性アルミノシリケートを浸漬させ加温(60℃~95℃)によつて得られる金属イオン交換法等が用いられる。

勿論上述の方法による金属担持法以外混練法、沈殿法等の方法で担持され得る。白金の添加量は金属換算で結晶性アルミノシリケートに対し0.1~5%が好ましい。

もう一方の触媒成分である金属フッ素化合物としては、周期律表第ⅡA、アルミニウム第Ⅲ族金属のフッ化物であり、例えばマグネシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、カルシウム、鉄、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム等の金属のフッ化物が有効である。これらの金属フッ化物の触媒体への混入は重量基準で0.1%以上10%以下が望ましくこれ以上含有すると副反応であるクラッキング反応生成物が増加する。

以下に本発明触媒の調製法の1例について示す。合成ゼオライト、モレキュラーシーブ13XのNa塩を空気雰囲気下中140℃で3時間処理し、真空系に保つた温度可変の容器中100℃で2時間脱空気を行つた。これらのゼオライトを約10重量%の硝酸マグネシウムの水溶液中に浸漬し、(水溶液量4:固体触媒体1の比)約80℃に保つた恒温槽中で加温し8時間マグネシウムイオン交換処理を行なう。これらの処理を4回繰り返したところ、交換可能なNaイオンの約60%がマグネシウムイオンに置換された。

これらのMgXを150℃で4時間空気中で乾燥後、電気炉中で350℃で3時間焼成した。このモレキュラーシーブを冷却後、上述同様白金アンミン錯イオンを用いてイオン交換処理を行ない、

4

約0.5wt%の白金を担持させた。

以上の金属イオン交換結晶性アルミノシリケートを3重量%のフッ化鉄と混合し、圧縮成型によつて適当なペレットを作成後、500℃で約4時間焼成して反応用触媒体として用いた。焼成は通常空気中で行なわれるが窒素又は炭酸ガス、ヘリウム等の不活性ガス中や水素ガス中に行なうことも勿論可能である。金属塩としては種々の塩を用いることができる。

本発明はこのようにして調製された触媒に非芳香族炭化水素を接触せしめることにより芳香族化するものである。かかる反応は液相接触反応並びに気相接触反応のいずれでも好ましく達成される。又固定床式、移動床式の何れもが採用できる。反応条件は、供給原料、触媒組成、気相又は液相等の反応様式によつても異なるが反応温度は300~700℃がよく特に450~600℃が好ましい。反応圧力は常圧又は加圧系のどちらを採用してもよい。タイムファクター $W/F$ ( $W$ =触媒重量 $g$ ,  $F$ =原料供給量 $mol/hr$ )は10~1,000( $g-hr/mol$ )、反応系に共存させる水素ガス比(供給水素ガス $mol/hr$ /原料供量 $mol/hr$ )は1~30が望ましい。原料として用いる非芳香族炭化水素としては飽和又は不飽和の脂肪族、脂環族炭化水素で炭素数6~12を主成分としたものが好ましく用いられる。かかる主原料炭化水素としては例えば $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタン、 $n$ -オクタン、 $n$ -ノナン、 $n$ -デカン、ヘキサン、ヘプテン、オクテン、 $iso$ -ヘキサン、 $iso$ -ヘプタン、 $iso$ -オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロペンタン等があり、これらの混合系も有効である。

以下に本発明の方法を具体的に実施例をもつて詳細に説明する。

#### 実施例 1

金属イオン交換法によつてモレキュラーシーブNaXからSrXを調製しこれに周期律表第Ⅱ、第Ⅲおよび第Ⅳ族から選ばれた各種の金属フッ化物を混合後、ペレットに成型した。これらのペレットを400℃で3時間焼成し、冷却後塩化白金酸カリウム塩を白金換算で0.5重量%担持後520℃で4時間焼成し触媒を調製した。これらの触媒を用い $n$ -ヘプタンを原料として下記のような水素加圧下の条件で環化脱水素反応を行なわせ表-

5

1のような結果を得た。

反応条件は次の通りである。

温度 : 500℃

圧力 : 10 atm G

n-ヘプタン供給量 : 0.1 mol/Hr

水素ガス供給量 : 1.0 mol/Hr

触媒重量 : 5.0 g

表 1

実験 番号	触媒および組成	液相中の 芳香族比率(%)
1 (比較例)	Pt-SrX Pt=0.5 Wt%	19.6
2	Pt-FeF <sub>3</sub> -SrX Pt=0.5 Wt% FeF <sub>3</sub> =3.8 Wt%	49.4
3	Pt-AlF <sub>3</sub> -SrX Pt=0.5 Wt% AlF <sub>3</sub> =2.0 Wt%	52.7
4	Pt-MgF <sub>2</sub> -SrX Pt=0.5 Wt% MgF <sub>2</sub> =2.0 Wt%	40.0
5	Pt-BaF <sub>2</sub> -SrX Pt=0.5 Wt% BaF <sub>2</sub> =2.0 Wt%	50.3
6	Pt-SrF <sub>2</sub> -SrX Pt=0.5 Wt% SrF <sub>2</sub> =3.0 Wt%	40.7
7	Pt-CaF <sub>2</sub> -SrX Pt=0.5 Wt% CaF <sub>2</sub> =2.0 Wt%	38.2
8	Pt-PdF <sub>2</sub> -SrX Pt=0.5 Wt% PdF <sub>2</sub> =2.0 Wt%	41.2
9	Pt-RhF <sub>3</sub> -SrX Pt=0.5 Wt% RhF <sub>3</sub> =2.0 Wt%	43.3
10	Pt-FeF <sub>3</sub> -NaX Pt=0.5 Wt% FeF <sub>3</sub> =3.5 Wt%	32.0
11	Pt-FeF <sub>3</sub> -CaX Pt=0.5 Wt% FeF <sub>3</sub> =3.5 Wt%	51.4
12 (比較例)	Pt-MgX Pt=0.5 Wt%	21.9
13	Pt-FeF <sub>3</sub> -MgX Pt=0.5 Wt% FeF <sub>3</sub> =3.8 Wt%	40.2

6

14	Pt-AlF <sub>3</sub> -MgX Pt=0.5 Wt% AlF <sub>3</sub> =3.8 Wt%	46.5
15	Pt-PdF <sub>2</sub> -MgX Pt=0.5 Wt% PdF <sub>2</sub> =4.0 Wt%	38.6

ここに得られた各種の触媒と比較例として実験番号1に示したPt-SrX触媒と比較することにより、これら金属フッ化物の著しい添加効果が首肯されよう。

## 実施例 2

金属イオン交換法によつてモレキュラーシーブNaXからMgXを作成した。このMgXに対し白金原子の重量基準で0.5%の白金アンミン錯塩の水溶液を加熱し、白金をMgXにイオン交換処理する。得られた0.5%Pt-MgXを乾燥後焼成し、さらにこれにフッ化鉄3.8重量%を混合後成型しペレットにした。

得られたペレットは500℃で焼成し触媒とした。この触媒を用いn-ヘプタンを原料として実施例1と同条件で環化脱水素反応を行ない芳香族化率40.2%の結果を得た。なお、フッ化鉄を含まない白金MgX系での芳香族化率は21.9%でありフッ化物の添加効果が顕著である。

## 25 実施例 3

実施例2と同様な方法によりPt-MgX-AlF<sub>3</sub>(Pt 0.5 Wt%, AlF<sub>3</sub> 3.8 Wt%)触媒を調製しn-ヘプタン70%, iso-ヘプタン30%の混合系で実施例1と同条件で芳香族化反応を行なわせ、芳香族化率40.0%が得られた。なおAlF<sub>3</sub>を含まないPt-MgX系での芳香族化率は29.0%であつた。

## 実施例 4

実施例3と同触媒、同条件でn-ヘプタン90%、(n+iso)ペンタン10%の混合系で芳香族化反応を行なわせたところ芳香族化率42.0%であつた。

## 実施例 5

n-ヘプタンを原料として次のような条件で脱水素環化反応を行ない表2の結果を得た。反応条件は次の通りである。

温度 : 500℃

圧力 : 常圧

n-ヘプタン供給量 : 0.05 mol/hr

7

水素ガス供給量 : 0.05 mol/hr

触媒重量 : 15g

触媒体調製法は以下の通りである。

前述と同様の金属イオン交換法によつてモレキ  
ユーラーシーブNaXからSrXを作成し、金属フ  
ツ化物を混合後ペレットを作成した。これらのペ  
レットを400℃で3時間焼成し冷却後塩化白金  
酸カリウム塩を白金換算で0.5重量%担持後、  
520℃で4時間焼成し媒乾体として用いた。

実験第号1はSrXにフツ化金属を添加しない  
触媒体である。これにFeF<sub>3</sub>を混入した2では  
著しい高活性を示した。FeF<sub>3</sub>をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変え  
ると著しい活性は示さなくなる。ZnF<sub>2</sub>につい  
ても同様ZnOと比較すると活性に著しい差がみ  
られた。

これらの結果から金属フツ化物として触媒体に  
混入することによつて明確に活性が向上するこ  
とが認められた。

8

表 2

実験 第号	触媒および組成	n-ヘプ タン転 化率%	芳香族 化合物 収率%
1	Pt-SrX Pt=0.5Wt%	55.9	25.9
2	Pt-FeF <sub>3</sub> -SrX Pt=0.5Wt% FeF <sub>3</sub> =7Wt%	89.1	54.1

## 10 ⑦特許請求の範囲

1 炭素数6以上の非芳香族炭化水素を含む系を  
高温気相にて白金と結晶性アルミノシリケートお  
よび周期律表第ⅡA族金属、第Ⅷ族金属もしくは  
アルミニウムの各フツ化物とからなる固体触媒に

15 接触せしめることを特徴とする芳香族化法。

## ⑧引用文献

独国特許 1268124